

PCT/JP98/02500

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

05.06.98

S

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1997年 7月11日

REC'D 24 JUL 1998

出 願 番 号  
Application Number:

平成 9年特許願第186553号

WIPO PCT

出 願 人  
Applicant (s):

日産化学工業株式会社

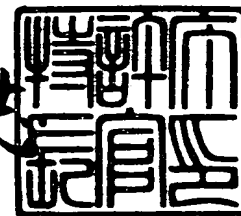
# PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1998年 7月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平10-3056226

【書類名】 特許願

【整理番号】 3628000

【提出日】 平成 9年 7月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A01N

【発明の名称】 水性懸濁農薬組成物

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社  
                                中央研究所内

    【氏名】 塩 勝至

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社  
                                中央研究所内

    【氏名】 鈴木 昭司

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社  
                                中央研究所内

    【氏名】 松本 直樹

【特許出願人】

    【識別番号】 000003986

    【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

    【代表者】 柏木 史朗

    【電話番号】 0474-65-1120

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005212

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性懸濁農薬組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(a)、成分(b)および成分(c)を含有する保存安定性良好な水性懸濁農薬組成物。

(a) 結晶多形を有する農薬活性成分(但し、該農薬活性成分は、最も高い融点を示す結晶形の比率が80重量%以上であり、それよりも低い融点を示す結晶形の比率が20重量%以下である)

(b) 界面活性剤

(c) 水

【請求項2】 農薬活性成分が、最も高い融点を示す結晶形の比率が85重量%以上であり、それよりも低い融点を示す結晶形の比率が15重量%以下である請求項1記載の水性懸濁農薬組成物。

【請求項3】 農薬活性成分が、最も高い融点を示す結晶形の比率が90重量%以上であり、それよりも低い融点を示す結晶形の比率が10重量%以下である請求項1記載の水性懸濁農薬組成物。

【請求項4】 結晶多形を有する農薬活性成分が、エチル= (R) - 2 - [4 - (6-クロロキノキサリン-2-イルオキシ) フェノキシ] プロピオナートである請求項1ないし請求項3記載の水性懸濁農薬組成物。

【請求項5】 成分(a)が1~60重量部、成分(b)が0.1~20重量部および成分(c)が20~95重量部である請求項1ないし請求項4記載の水性懸濁農薬組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性懸濁農薬組成物に関し、詳しくは結晶多形を有する農薬活性成分を含有する水性懸濁農薬組成物の安定化に関する。

【0002】

【従来の技術】

結晶多形を有する農薬活性成分を含有する水性懸濁農薬組成物の安定化に関する従来の技術として、以下の技術が知られている。

特開昭63-33303号公報には、結晶多形を有するペンジメタリン（一般名）の安定な水性懸濁農薬組成物の製造法として、溶融したペンジメタリンを界面活性剤、消泡剤を含有する熱水（50～80℃）中に乳化させこれを冷却する方法が開示され、この方法で得られる水性懸濁濃厚組成物が記載されている。

#### 【0003】

このほか水性懸濁農薬組成物の保存中の粒子成長や増粘を防止する方法として、不飽和カルボン酸類を必須成分とする水溶性重合体等よりなる微粒子化された農薬活性成分粒子が保存中に凝集し粗大粒子となるのを防止する方法が、特開昭62-126101号公報に記載されている。

また微粉碎した石油樹脂、クロマン樹脂、エステルガム、ポリビニルアルコール等を使用する方法が、特開昭52-148625号公報に記載されている。

#### 【0004】

しかしながら、これらの方法では、結晶多形を有する農薬活性成分、例えば、エチル＝(R)－2－〔4－(6－クロロキノキサリン－2－イルオキシ)フェノキシ〕プロピオナート（以下、キザロホップ－P－エチルという）を含有する水性懸濁農薬組成物における保存安定性の問題を解決できなかった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような問題を解決し、結晶多形を有する農薬活性成分、例えばキザロホップ－P－エチルを含有していても保存安定性の良好なる水性懸濁農薬組成物を提供するものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

結晶多形化合物の代表例であるキザロホップ－P－エチルは、低融点型結晶形（以下 $\alpha$ 結晶形という）と高融点型結晶形（以下 $\beta$ 結晶形という）との2種類の結晶形の存在が知られており、 $\beta$ 結晶形が微細針状の形態であるのに対し $\alpha$ 結晶形は板状であるために濾過等の工業的な操作が容易であり、 $\alpha$ 結晶形として生産

されている（特公平4-76721号公報参照）。

【0007】

しかし、この $\alpha$ 結晶形のキザロホップーP-エチルの微粉碎物を用いて、農薬製剤のひとつの形態である水性懸濁農薬組成物を製造した場合、製造後の保存中にこの水性懸濁農薬組成物の流動性がしばしば悪化し、ひどい場合には該組成物全体が固化する現象が認められた。

この原因を調査した結果、特に高温条件下で保存した場合には、保存中に $\alpha$ 結晶形から $\beta$ 結晶形への結晶転移が生じ、これに伴う著しい粒子成長が原因であることが判明した。

【0008】

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意研究した結果、高融点型結晶形（ $\beta$ 結晶形）の比率が少なくとも80重量%以上であり低融点型結晶形（ $\alpha$ 結晶形）の比率が20重量%以下であるキザロホップーP-エチル、界面活性剤および水を含む水性懸濁農薬組成物が、保存安定性が顕著に向上することを発見し本発明を完成させた。

【0009】

結晶多形を有する農薬活性成分には、上記のキザロホップーP-エチルのように2種の結晶形を有するものの他に、3種以上の結晶形を有するものがあるが、これらの場合にも高融点型結晶形、すなわち最も高い融点を示す結晶形の比率が少なくとも80重量%以上であり、それよりも低い融点を示す結晶形の比率が20重量%以下であるものが保存安定性が顕著に向上し得る。

すなわち、本発明は、下記〔1〕ないし〔5〕に関するものである。

【0010】

〔1〕 下記の成分（a）、成分（b）および成分（c）を含む保存安定性良好な水性懸濁農薬組成物。

（a）結晶多形を有する農薬活性成分（但し、該農薬活性成分は、最も高い融点を示す結晶形の比率が80重量%以上であり、それよりも低い融点を示す結晶形の比率が20重量%以下である）

（b）界面活性剤

(c) 水

〔2〕 農業活性成分が、最も高い融点を示す結晶形の比率が85重量%以上であり、それよりも低い融点を示す結晶形の比率が15重量%以下である上記

〔1〕記載の水性懸濁農業組成物。

【0011】

〔3〕 農業活性成分が、最も高い融点を示す結晶形の比率が90重量%以上であり、それよりも低い融点を示す結晶形の比率が10重量%以下である上記

〔1〕記載請求項1記載の水性懸濁農業組成物。

〔4〕 結晶多形を有する農業活性成分が、エチル= (R) - 2 - [4 - (6-クロロキノキサリン-2-イルオキシ) フェノキシ] プロピオナートである上記〔1〕ないし上記〔3〕記載の水性懸濁農業組成物。

【0012】

〔5〕 成分 (a) が1~60重量部、成分 (b) が0.1~20重量部および成分 (c) が20~95重量部である上記〔1〕ないし上記〔4〕記載の水性懸濁農業組成物。

【0013】

【発明実施の形態】

本発明において使用される結晶多形を有する農業活性成分は、最も高い融点を示す結晶形（以下、高融点型結晶形という）の比率が少なくとも80重量%以上であり、それよりも低い融点を示す結晶形の比率が20重量%以下である活性成分であればよく、特に限定されるものではなく、例えば、エチル= (R) - 2 - [4 - (6-クロロキノキサリン-2-イルオキシ) フェノキシ] プロピオナート（以下、キザロホップ-P-エチル（一般名）という）などが挙げられる。

【0014】

結晶多形を有する農業活性成分においては、高融点型結晶形の比率が85重量%以上であればより好ましく、90重量%以上であれば更に好ましい。

本発明の水性懸濁農業組成物は、上記の高融点型結晶形の比率が規定された結晶多形を有する農業活性成分と界面活性剤と水とを必須成分とするものであるが、これら以外に通常の補助成分を含有してもよい。

本発明の水性懸濁農薬組成物中のキザロホップP-エチルの含有量は、特に限定されるものではないが、該組成物100重量部に対し、通常1～60重量部、好ましくは3～50重量部であり、界面活性剤の含有量は、通常0.1～20重量であり、水の含有量は、通常20～95重量である。

【0015】

キザロホップP-エチルには、示差走査熱量測定において、74℃付近に吸熱ピークをもつ板状結晶である $\alpha$ 結晶形（低融点型結晶形）のものと80℃付近に吸熱ピークをもつ針状結晶である $\beta$ 結晶形（高融点型結晶形）のものが知られている。

キザロホップP-エチルの2つの結晶形は、粉末X線回折、示差走査熱量測定および顕微鏡観察により容易に判別できる。

【0016】

2つの結晶形の特徴を以下に示す。

【0017】

【表1】

	融点	結晶形	特徴的なX線回折ピーク
$\alpha$ 結晶形	74～76℃	板状	$2\theta = 4.36, 8.68$
$\beta$ 結晶形	80～82℃	微細針状	$2\theta = 5.32, 6.38$

【0018】

$\alpha$ 結晶形と $\beta$ 結晶形の重量比率は、示差走査熱量測定におけるそれぞれの吸熱ピークの面積比と近似するため、 $\alpha$ 結晶形と $\beta$ 結晶形の重量比率はそれぞれの吸熱ピークの面積比から求めた。

本発明における各結晶形の比率は、すべて上記のようにして求めたものである。

$\beta$ 結晶形を選択的に得る方法としては、特に限定されるものではないが、たとえば以下の方法が挙げられる。

【0019】

- ① 晶析法(特公平4-76721号公報参照)による方法。
- ② 水性懸濁農薬組成物の製造過程において、界面活性剤、消泡剤などを混合



した水にキザロホップ-P-エチルを分散させたスラリーを湿式粉碎する際に45～50℃の温度に保ちながら粉碎することによって、β結晶形へ転移させると同時にキザロホップ-P-エチル粒子を1～2 μmまで粉碎する方法。

#### 【0020】

この際、温度が40℃以下であれば、完全に結晶転移しない場合が生じ、また50℃以上になると粉碎中にスラリーが固化して水性懸濁農業組成物の製造ができない。

③ キザロホップ-P-エチルを76～82℃の温度条件下に放置する方法。

#### 【0021】

本発明に使用できる界面活性剤としては、特に制限はなく従来より農業製剤分野において使用される種々のアニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等が用いられる。

#### 【0022】

以下にその例を挙げるが本発明はここに例示のものに限らない。

アニオン性界面活性剤としては、アルキルスルホン酸、アルキルオレフィンスルホン酸、リグニンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジアルキルスルホサクシネート等のスルホン酸系界面活性剤およびそれらの塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンフェニルアルキルアリルエーテルサルフェート、ポリオキシアルキレングリコールサルフェート、高級アルコールサルフェート、脂肪酸エステルサルフェート等のサルフェート系界面活性剤及びそれらの塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンアルキルアリルホスフェート、ポリオキシエチレンフェニルアルキルアリルエーテルホスフェート、高級アルコールホスフェート、ポリオキシエチレントリベンジルフェノールホスフェート等のホスフェート系界面活性剤及びそれらの塩等を挙げることができる。上記各界面活性剤におけるそれらの塩とは、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アンモニウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエ

タノールアミン，種々のアミン類等の塩が含まれる。

【0023】

非イオン性界面活性剤としては，例えばポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル，ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル，ポリオキシエチレンアルキルエーテル，ポリオキシエチレンフェニルアルキルアリルエーテル，ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル，ポリオキシエチレングリコール，ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー，ポリオキシアルキレングリコール，アルキンジオール（アセチレングリコール），アルキニレンポリオキシエチレングリコール，ソルビタン脂肪酸エステル，アルキルアリルエーテルホルマリン縮合物等を挙げることができる。

【0024】

これら界面活性剤は一種または二種以上混合してもよく，混合する場合の比も自由に選択できる。

また，本発明組成物中の添加量は適宜選択できるが，好ましくは0.1～20重量%の範囲で選択することができる。

本発明組成物における含有できる各種補助剤としては，増粘剤、凍結防止剤、消泡剤，防菌防黴剤，着色剤などがあり，下記のもの挙げられる。

【0025】

増粘剤として、本発明組成物では，水溶性高分子化合物，スメクタイト系粘土鉱物等の各種増粘剤を使用することができる。使用される増粘剤としては，特に制限はなく，有機，無機の天然物，合成品あるいは半合成品を用いることができ，例えば，ザンサンガム（キサントガム），ウェランガム，ラムザンガム等のヘテロ多糖類等の種々のガム類，ポリビニルアルコール，ポリビニルピロリドン，ポリアクリル酸，ポリアクリル酸ナトリウム，ポリアクリルアミド等の合成有機水溶性高分子化合物，メチルセルロース，カルボキシメチルセルロース，カルボキシエチルセルロース，ヒドロキシエチルセルロース，ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体，モンモリロナイト，サポナイト，ヘクトライト，ベントナイト，ラポナイト，合成スメクタイト等のスメクタイト系粘土鉱物等を例示することができる。これらの増粘剤は一種または二種以上混合してもよく

，混合する場合の比も自由に選択できる。これらの増粘剤はそのまま添加してもよく，またあらかじめ水に分散させたものを添加しても良い。また，本発明組成物に添加する際の添加量も自由に選択することができる。

#### 【0026】

本発明組成物は，必要に応じて凍結防止剤を用いることができる。用いることができる凍結防止剤としては，例えばエチレングリコール，ジエチレングリコール，プロピレングリコール等を加えることができる。また，本発明組成物に添加する際の添加量も自由に選択することができる。

さらにシリコーン系エマルジョン等の消泡剤，あるいは防菌防黴剤，着色剤のような他の成分を配合してもよい。防菌防黴剤としては，種々の物を用いることができるが，例えば安息香酸およびその塩，もしくはプロクセルGXL，プロクセルXL-2（以上，アイ・シー・アイ社製）等の物を用いることができる。この他にも種々の防菌防黴剤から適宜選択できる。また，本発明組成物に添加する際の添加量も自由に選択することができる。

#### 【0027】

本発明組成物の製法としては，例えば界面活性剤を添加混合した水中に本発明組成物に含まれる固体成分を混合し，サンドグラインダー等の湿式粉碎機で微粒化処理したものに増粘剤等他の補助剤を添加混合する方法が挙げられる。

#### 【0028】

##### 【実施例】

次に，本発明組成物の製剤の実施例および比較に用いた水性懸濁農業組成物の製剤の比較例を説明する。実施例および比較例中で「部」は重量部を示す。なお本発明がこれら実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

#### 【0029】

##### 実施例1

##### 粉碎スラリーの調製

水58.4部にソルポール3353（ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルとポリオキシアルキレングリコールとの混合物／東邦化学工業（株） 商品名）4.5部，アンチホームE-20（シリコーン系消泡剤／花王（株） 商

品名) 0. 1部を溶解させ、これにキザロホッパーP-エチル原体( $\beta$ 結晶形=0%) 37部を分散させ、1mm $\phi$ ガラスビーズ300gを用いてサンドグラインダー(五十嵐機械製造(株)製)で2000rpm, 冷却水温度=40~48. 5℃, 品温=45~50℃に保ち、120分湿式粉碎し、粉碎スラリーを得た。

#### 【0030】

##### 分散媒の調製

水67. 48部にバンゲル(スメクタイト系粘土鉱物質/増粘剤/R. T. V ANDERBILT社製 商品名) 2. 25部, キサントガム0. 14部, プロキセルGXL(アイ・シー・アイ社製、商品名) 0. 14部の順に分散させ、さらにプロピレングリコール30部を添加して分散媒を得た。

##### 水性懸濁農薬組成物の調製

上記粉碎スラリーと分散媒を2:1の割合で混合して均一な水性懸濁農薬組成物を得た。

#### 【0031】

##### 水性懸濁組成物中におけるキザロホッパーP-エチルの結晶形の確認

得られた水性懸濁農薬組成物から約3gを取り、約60mlの水に懸濁させた後、遠心分離器(国産遠心機(株)製H-300型 3000rpm $\times$ 15分)にかけ上澄みを除去する。得られた沈降物を約60mlの水に懸濁させ再び遠心分離器にかける。この水洗操作を6回繰り返す。得られた沈降物を濾紙状に広げ、これをデシケータ内で約20時間乾燥したものを3~5mg秤取り示差走査熱量測定(マックサイエンス社製示差走査熱量3100 昇温速度=1℃/分, サンプルング/0. 3秒)を行ったところ $\beta$ 結晶形=100重量%であった。

#### 【0032】

##### 実施例2

キザロホッパーP-エチル原体( $\beta$ 結晶形=64%)を用い、実施例1の方法に従って水性懸濁農薬組成物を調製した。得られた水性懸濁農薬組成物中のキザロホッパーP-エチル原体の結晶形は $\beta$ 結晶形=100重量%であった。

#### 【0033】

## 実施例 3

キザロホップ-P-エチル原体 ( $\beta$  結晶形 = 80%) を用い、実施例 1 の方法に従って水性懸濁農薬組成物を調製した。得られた水性懸濁農薬組成物中のキザロホップ-P-エチル原体の結晶形は  $\beta$  結晶形 = 100 重量%であった。

【0034】

## 実施例 4

キザロホップ-P-エチル原体 ( $\beta$  結晶形 = 100%) を用い、実施例 1 の方法に従って水性懸濁農薬組成物を調製した。得られた水性懸濁農薬組成物中のキザロホップ-P-エチル原体の結晶形は  $\beta$  結晶形 = 100 重量%であった。

【0035】

## 実施例 5

キザロホップ-P-エチル原体 ( $\beta$  結晶形 = 100%) を用い、粉碎スラリー粉碎時の温度条件を冷却水温 = 10 ~ 15℃, 品温 = 15℃ ~ 20℃に変えた以外は実施例 1 の方法に従って水性懸濁農薬組成物を調製した。得られた水性懸濁農薬組成物中のキザロホップ-P-エチル原体の結晶形は  $\beta$  結晶形 = 100 重量%であった。

【0036】

## 実施例 6

キザロホップ-P-エチル原体 ( $\beta$  結晶形 = 96%) を用い、粉碎スラリー粉碎時の温度条件を冷却水温 = 10 ~ 15℃, 品温 = 15℃ ~ 20℃に変えた以外は実施例 1 の方法に従って水性懸濁農薬組成物を調製した。得られた水性懸濁農薬組成物中のキザロホップ-P-エチル原体の結晶形は  $\beta$  結晶形 = 96% 重量であった。

【0037】

## 実施例 7

キザロホップ-P-エチル原体 ( $\beta$  結晶形 = 100%) を用い、粉碎スラリー粉碎時の温度条件を冷却水温 = 20 ~ 25℃, 品温 = 25℃ ~ 30℃に変えた以外は実施例 1 の方法に従って水性懸濁農薬組成物を調製した。得られた水性懸濁農薬組成物中のキザロホップ-P-エチル原体の結晶形は  $\beta$  結晶形 = 100 重量

%であった。

【0038】

#### 実施例 8

キザロホップ-P-エチル原体 ( $\beta$  結晶形 = 100%) を用い、粉碎スラリー  
粉碎時の温度条件を冷却水温 = 30~35℃, 品温 = 35℃~40℃に変えた以  
外は実施例 1 の方法に従って水性懸濁農薬組成物を調製した。得られた水性懸濁  
農薬組成物中のキザロホップ-P-エチル原体の結晶形は  $\beta$  結晶形 = 100 重量  
%であった。

【0039】

#### 実施例 9

##### 粉碎スラリーの調製

水 39.94 部にプロピレングリコール 6.25 部, ソルポール 3353 (東  
邦化学工業 (株) 商品名) 3.75 部, アンチホーム E-20 (花王 (株)  
商品名) 0.06 部を溶解させ, これにキザロホップ-P-エチル原体 ( $\beta$  結晶  
形 = 100 重量%) 50 部を分散させ, 1mm  $\phi$  ガラスビーズ 300g を用いて  
サンドグラインダー (五十嵐機械製造 (株) 製) で 2000rpm, 冷却水温度  
= 5~10℃, 品温 = 10~20℃に保ち, 120 分湿式粉碎し, 粉碎スラリー  
を得た。

【0040】

##### 分散媒の調製

水 99.5 部にウエランガム 0.25 部, プロキセル GXL (アイ・シー・ア  
イ社製、商品名) 0.25 部の順に分散させ, 分散媒を得た。

##### 水性懸濁農薬組成物の調製

上記粉碎スラリーと分散媒を 4 : 1 の割合で混合して均一な水性懸濁農薬組成  
物を得た。得られた水性懸濁農薬組成物中のキザロホップ-P-エチル原体の結  
晶形は  $\beta$  結晶形 = 100 重量%であった。

【0041】

#### 実施例 10

粉碎スラリー粉碎時の温度条件を冷却水温 = 20~25℃, 品温 = 25℃~3

0℃に変えた以外は実施例9の方法に従って水性懸濁農薬組成物を調製した。得られた水性懸濁農薬組成物中のキザロホップ-P-エチル原体の結晶形はβ結晶形=100重量%であった。

【0042】

#### 実施例11

##### 粉碎スラリーの調製

水35.51部にプロピレングリコール5.55部、ソルポール3353（東邦化学工業（株） 商品名）3.33部、アンチホームE-20（花王（株） 商品名）0.06部を溶解させ、これにキザロホップ-P-エチル原体（β結晶形=100重量%）55.55部を分散させ、1mmφガラスビーズ300gを用いてサンドグラインダー（五十嵐機械製造（株）製）で2000rpm、冷却水温度=5～10℃、品温=10～20℃に保ち、120分湿式粉碎し、粉碎スラリーを得た。

【0043】

##### 分散媒の調製

水90.0部にウエランガム0.5部、プロキセルGXL（アイ・シー・アイ社製、商品名）0.5部の順に分散させ、分散媒を得た。

##### 水性懸濁農薬組成物の調製

上記粉碎スラリーと分散媒を9：1の割合で混合して均一な水性懸濁農薬組成物を得た。得られた水性懸濁農薬組成物中のキザロホップ-P-エチル原体の結晶形はβ結晶形=100重量%であった。

【0044】

#### 比較例1

キザロホップ-P-エチル原体（β結晶形=64重量%）を用い、粉碎スラリー粉碎時の温度条件を冷却温=10～15℃、品温=15℃～20℃に変えた以外は実施例1の方法に従って水性懸濁農薬組成物を調製した。得られた水性懸濁農薬組成物中のキザロホップ-P-エチル原体の結晶形はβ結晶形=78重量%であった。

【0045】

## 比較例 2

キザロホップ-P-エチル原体 ( $\beta$  結晶形 = 0%) を用い、粉碎スラリー粉碎時の温度条件を冷却温 = 10 ~ 15℃, 品温 = 15℃ ~ 20℃ に変えた以外は実施例 1 の方法従って水性懸濁農薬組成物を調製した。得られた水性懸濁農薬組成物中のキザロホップ-P-エチル原体の結晶形は  $\beta$  結晶形 = 10 重量% であった。

【0046】

## 比較例 3

キザロホップ-P-エチル原体 ( $\beta$  結晶形 = 0%) を用い、粉碎スラリー粉碎時の温度条件を冷却水温 = 20 ~ 25℃, 品温 = 25℃ ~ 30℃ に変えた以外は実施例 1 の方法に従って水性懸濁農薬組成物を調製した。得られた水性懸濁農薬組成物中のキザロホップ-P-エチル原体の結晶形は  $\beta$  結晶形 = 38 重量% であった。

【0047】

## 試験例

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 3 で得られた水性懸濁農薬組成物を 50 ml 容のバイアル瓶にいれ、50℃ の恒温槽で 30 日間保存後、製剤固化の有無および原体の結晶形を測定した。

結果は第 1 表に示すが、実施例 1 ~ 6 で得られた  $\beta$  結晶形結晶 95 重量% 以上からなる有効成分を含有した水性懸濁農薬組成物は 50℃ × 30 日の苛酷な保存条件下でも製剤固化を引き起こすことなく良好な流動性をたもっていた。

【0048】

一方、比較例 1 ~ 3 で得られた水性懸濁農薬組成物は 50℃ × 30 日の保存条件下では組成物全体が固まる製剤固化を引き起こした。

これらの試験結果を第 1 表に示す。

【0049】

【表 2】

第 1 表



水性懸濁農薬組成物中の	50℃×30日後の
キザロホップ-P-エチルの	水性懸濁農薬組成物の
β結晶形の比率(重量%)	流動性

---

実施例 1	100	良好
実施例 2	100	良好
実施例 3	100	良好
実施例 4	100	良好
実施例 5	100	良好
実施例 6	96	良好
実施例 7	100	良好
実施例 8	100	良好
実施例 9	100	良好
実施例 10	100	良好
実施例 11	100	良好
比較例 1	78	製剤固化
比較例 2	10	製剤固化
比較例 3	38	製剤固化

---

【0050】

## 【発明の効果】

本発明は、結晶多形を有する農薬活性成分、例えばキザロホップ-P-エチルを含有していても保存安定性の良好なる水性懸濁農薬組成物を提供することが可能となった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明の課題は、結晶多形を有する農薬活性成分、例えばキザロホップ-P-エチルを含有していても保存安定性の良好なる水性懸濁農薬組成物を提供するものである。

【解決手段】

下記の成分(a)、成分(b)および成分(c)を含有する保存安定性良好な水性懸濁農薬組成物。

(a) 結晶多形を有する農薬活性成分（但し、該農薬活性成分は、最も高い融点を示す結晶形の比率が80重量%以上であり、それよりも低い融点を示す結晶形の比率が20重量%以下である）

(b) 界面活性剤

(c) 水

【選択図】 なし

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000003986

【住所又は居所】

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

【氏名又は名称】

日産化学工業株式会社

特平 9-186553

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003986]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

氏 名

日産化学工業株式会社